

THREE-LAYERED POLYSTYRENYC HEAT-SHRINKABLE FILM EXCELLENT IN ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Publication number: JP2002103527 (A)

Publication date: 2002-04-09

Inventor(s): TAYA NAOKI; SATANI SHOICHI

Applicant(s): KASEI CO C I

Classification:

- **international:** B32B27/00; B32B7/02; B32B27/30; C08K3/08; C08K3/40; C08L25/14; C08L53/00; B32B27/00; B32B7/02; B32B27/30; C08K3/00; C08L25/00; C08L53/00; (IPC1-7): B32B27/00; B32B7/02; B32B27/30; C08K3/08; C08K3/40; C08L25/14; C08L53/00

- **European:**

Application number: JP20000297827 20000929

Priority number(s): JP20000297827 20000929

Abstract of JP 2002103527 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a three-layered polystyrenic heat-shrinkable film having antibacterial properties while keeping transparency and tear strength using a specific antibacterial agent. **SOLUTION:** In a three-layered polystyrenic heat-shrinkable film constituted of a polystyrenic resin composition based on a styrene-butadiene-styrene type block copolymer and stretched in at least direction, 0.05-1.0 wt.% of an antibacterial agent comprising a melttable glass powder with a mean particle size of 0.5-6 μ m containing 0.05-5.0 wt.% of silver ions in terms of Ag₂O compounded with at least one of both outer layers with respect to 100 pts. wt. of the polystyrenic resin composition wherein the content of the total butadiene unit of the polystyrenic resin composition constituting both outer layers is 10-25 wt.%, and the ratio of both outer layers to the whole is 15-50 wt.% and the ratio of the inter layer is 50-85 wt.%.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-103527

(P2002-103527A)

(43)公開日 平成14年4月9日(2002.4.9)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク〇*(参考)
B 3 2 B	27/00	1 0 4	B 3 2 B 27/00 1 0 4 4 F 1 0 0
	7/02	1 0 6	7/02 1 0 6 4 J 0 0 2
	27/30		27/30 B
C 0 8 K	3/08	C 0 8 K 3/08	
	3/40		3/40

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-297827(P2000-297827)

(22)出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71)出願人 000106726
 シーアイ化成株式会社
 東京都中央区京橋1丁目18番1号

(72)発明者 田矢 直紀
 東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

(72)発明者 佐谷 昭一
 東京都中央区京橋1丁目18番1号 シーアイ化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルム

(57)【要約】

【課題】 特定の抗菌剤を使用して透明性、引き裂き強度を維持しながら抗菌性を付与した三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを提供する。

【解決の手段】 スチレン-ブタジエン-ステレン型ブロック共重合体を主成分とするポリスチレン系樹脂組成物で構成され、少なくとも一方向に延伸処理した三層ポリスチレン系熱収縮フィルムにおいて、両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物の全ブタジエン単位の含有量が10～25重量%であるポリスチレン系樹脂組成物100重量部に対して、両外層の少なくとも1層には、銀イオンをA g, O換算で、0.05～5.0重量%含有する平均粒径0.5～6μmの溶解性ガラス粉未からなる抗菌剤を0.05～1.0重量部配合し、全体に対する両外層の割合が15～50重量%、中間層の割合が50～85重量%であることを特徴とする抗菌性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体を主成分とするポリスチレン系樹脂組成物で構成され、少なくとも一方に延伸処理した三層ポリスチレン系熱収縮フィルムにおいて、両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物の全ブタジエン単位の含有量が10～25重量%であるポリスチレン系樹脂組成物100重量部に対して、両外層の少なくとも1層には、銀イオンをA g₂O換算で、0.05～5.0重量%含有する平均粒径0.5～6μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.05～1.0重量部配合し、全体に対する両外層の割合が1.5～5.0重量%、中間層の割合が5.0～8.5重量%であることを特徴とする抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルム。

【請求項2】 上記両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物は、ブタジエン単位含有量が1.3～25重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体8.0～10.0重量%および汎用ポリスチレン樹脂0～2.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルム。

【請求項3】 上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂組成物は、ブタジエン単位含有量が1.5～4.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体9.5～9.9重量%、ブタジエン単位含有量が5.0～8.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体、ブタジエン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体水素添加物、イソブレン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーイソブレンースチレン型ブロック共重合体水素添加物から選ばれた少なくとも1種1～8重量%およびブチルアクリレート単位含有量が5～30重量%のスチレンーブチルアクリレート共重合体4.0～9.0重量%であることを特徴とする抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムに関し、特に、透明性、引き裂き強度に優れた抗歯性ポリスチレン系熱収縮フィルムである。

【0002】

【従来の技術】 热収縮フィルムは、熱風、热水などによって加热すると収縮する性質を有し、包装材、ラベル、キャップシールなどとして広い分野において利用されている。特に、食品用途に関しては抗歯性を持たせようとする試みは行われており、例えば、ジフェニルエーテル系殺菌剤やクロルヘキシジン系殺菌剤のような有機系殺菌剤を混入した樹脂フィルムや、銀イオン含有ゼオライト粒子のような無機抗歯剤を混入した熱収縮フィルムが提案されている。ところが有機系殺菌剤を混入した樹脂

フィルムはその殺菌作用の持続性に乏しい欠点があり、また、銀イオン含有ゼオライト粒子を混入した樹脂フィルムは銀イオンの溶出速度の制御が困難であるうえ、ゼオライト粒子自体の吸湿性が大きいためにその取扱いが容易ではなく製造が困難であるという欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、特定の抗菌剤を使用して透明性、引き裂き強度を維持しながら抗歯性を付与した三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、前記課題を解決する為に、三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを構成する両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物のブタジエン単位の含有量と特定の抗菌剤を組み合わせることにより、透明性、引き裂き強度、抗歯性の優れたポリスチレン系熱収縮フィルムを得ることができ、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、スチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体を主成分とするポリスチレン系樹脂組成物で構成され、少なくとも一方に延伸処理した三層ポリスチレン系熱収縮フィルムにおいて、両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物の全ブタジエン単位の含有量が1.0～2.5重量%であるポリスチレン系樹脂組成物100重量部に対して、両外層の少なくとも1層には、銀イオンをA g₂O換算で、0.05～5.0重量%含有する平均粒径0.5～6μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.05～1.0重量部配合し、全体に対する両外層の割合が1.5～5.0重量%、中間層の割合が5.0～8.5重量%であることを特徴とする抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを提供するものである。

【0006】 また、上記両外層を構成するポリスチレン系樹脂組成物は、ブタジエン単位含有量が1.3～2.5重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体8.0～10.0重量%および汎用ポリスチレン樹脂0～2.0重量%であることを特徴とする請求項1記載の抗歯性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを提供するものである。

【0007】 さらに、上記中間層を構成するポリスチレン系樹脂組成物は、ブタジエン単位含有量が1.5～4.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体9.5～9.9重量%、ブタジエン単位含有量が5.0～8.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体、ブタジエン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体水素添加物、イソブレン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーイソブレンースチレン型ブロック共重合体水素添加物から選ばれた少なくとも1種1～8重量%およびブチルアクリレート単位含有量が5～30重量%の

スチレンーブチラクリレート共重合体4.0～9.0重量%であることを特徴とする抗菌性に優れた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムの両外層には、スチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体を主成分とし、スチレンの単独重合体である汎用ポリスチレン樹脂やハイインパクトポリスチレン樹脂やスチレンーブチラクリレート共重合体などのスチレン系樹脂を少量配合したポリスチレン系樹脂組成物からなり、該組成物の全ブタジエン単位の含有量が1.0～2.5重量%、好ましくは1.3～2.2重量%の範囲とする必要がある。この全ブタジエン単位の含有量が1.0重量%未満ではヘーズが増加して透明性や引き裂き強度が低下低下し、また、2.5重量%を越えると腰強さが低下し、熱収縮フィルムの装着作業性が悪くなるので好ましくない。

【0009】さらに、上記の全ブタジエン単位の含有量が1.0～2.5重量%のポリスチレン系樹脂組成物としては、ブタジエン単位含有量が1.3～2.5重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体8.0～9.5重量%とスチレンの単独重合体である汎用ポリスチレン樹脂5.0～2.0重量%をブレンドしたものがより好ましい。この汎用ポリスチレン樹脂を配合することによって、腰強さが向上する。また、汎用ポリスチレン樹脂の配合量が2.0重量%を越えるとフィルム強度が低下するので好ましくない。

【0010】また、本発明の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムの中間層を構成するポリスチレン系樹脂組成物としては、ブタジエン単位含有量が1.5～4.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体9.5～9.0重量%、ブタジエン単位含有量が5.0～8.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体、ブタジエン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーブタジエンースチレン型ブロック共重合体水素添加物、イソブレン単位含有量が2.0～5.0重量%のスチレンーベンゼンースチレン型ブロック共重合体水素添加物から選択された少なくとも1種1～8重量%およびブチルアクリレート単位含有量が5～30重量%、好ましくは1.0～2.3重量%のスチレンーブチラクリレート共重合体4.0～9.0重量%の3種をブレンドしたものが熱収縮フィルムの透明性、引き裂き強度および自然収縮率等の特性に優れたフィルムが得られるのでより好ましい。上記のブロック共重合体水素添加物は、部分水素添加物や選択部分水素添加物も使用することができる。

【0011】本発明の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムの両外層の少なくとも1層に使用される銀イオンをAg₂O換算で、0.05～5.0重量%含有する平均粒径0.5～6μmの溶解性ガラス粉末からなる抗凍剤としては、B₂O₃、SiO₂、Na₂Oなどの各成分を

配合した溶融ガラス中にAg₂Oを含有させ、冷却後、粉碎して0.5～6μmの平均粒径となるようにしたものである。前記ポリスチレン系樹脂組成物1.0重量部に対して、抗凍剤を0.05～1.0重量部の範囲で用いられる。この量が0.05重量部未満であると抗菌性が劣り、また1.0重量部をこえると透明性が劣るので好ましくない。また、中間層にも透明性を損なわない範囲で、少量配合することもできる。

【0012】本発明の抗菌性ポリスチレン系熱収縮フィルムの製造方法としては特に制限はなく、例えば共押出Tダイ押出法により三層ポリスチレン系フィルムを作製したのち、一軸延伸法、逐次二軸延伸法、同時に二軸延伸法、或いはインフレーションなどのチューブ延伸法などにより延伸処理する方法を用いることができる。

【0013】前記各種添加成分としては、例えば充填剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、さらには他の高分子重合体などが挙げられる。

【0014】このようにして得られた三層ポリスチレン系フィルムを延伸処理する場合、延伸倍率は、一般には主延伸方向が、2.0～10.0倍程度、好ましくは2.5～8.0倍であり、その直角方向が1.0～2.0倍程度、好ましくは1.05～1.5倍である。延伸処理温度としては特に制限はなく、一般的には7.0～1.0°Cの範囲である。また、製造された三層ポリスチレン系熱収縮フィルムの厚さは2.0～8.0μm、好ましくは2.5～6.0μmの範囲である。

【0015】このようにして得られた本発明の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムの表面には、印刷性を向上させるなどの目的で、所望により表面処理を行うことができる。この表面処理の方法としては、特に制限はなく、公知の方法、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などを用いることができるが、これらの中でコロナ放電処理が好ましい。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、抗菌性を付与すると共に、透明性、引き裂き強度に優れ、さらに自然収縮率を低減させた三層ポリスチレン系熱収縮フィルムが得られるものではない。

【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】なお、各例における熱収縮フィルムの物性は、以下に示す方法に従って評価した。

【0019】(1) 透明性(ヘーズ値)：JIS-K7105に準拠して、ヘーズ値を測定した。(n=5の平均値)

○：ヘーズ値が6.0%未満

△：ヘーズ値が6.0%以上、10.0%未満

×：ベース値が10.0%以上

【0020】(2)引き裂き強度：主延伸方向（ヨコ方向）の引き裂き強度を測定した。主延伸方向に63mm、それに直角方向に76mmの寸法じ試験片を用意した後、JIS-S-K7128に準拠して引き裂き試験を行い、フィルムの厚さで割って引き裂き強度を求めた。（n=5の平均値）

○：引き裂き強度が4.0kgf/cm以上

△：引き裂き強度が3.0kgf/cm以上、4.0kgf/cm未満

×：引き裂き強度が3.0kgf/cm未満

【0021】(3)抗菌性：抗菌製品技術協議会のフィルム密着性に準じて試験を行った。大腸菌および黄色ブドウ球菌の2種類の接種用菌液を用意した。各検体に接種用菌液を滴下して試験フィルムを密着させ、35°C、温度95%のデシケーター中で24時間保持した後、試験フィルムに付着している菌を培養液で洗い、液中の生菌数を測定した。抗菌剤入りフィルムを用いて試験した場合の生菌数と抗菌剤無しのフィルムを用いて試験した場合の生菌数を比較し、対数値で2以上減少している場合に、抗菌性有りと判断した。

○：対数値が2以上減少している。

×：対数値が2未満の減少である。

【0022】実施例1

両外層にブタジエン単位含有量が20重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体〔旭化成工業社製、「アサフレックス805」〕95重量%と汎用ポリスチレン樹脂〔旭化成工業社製、「スタイロン666R」〕5重量%の樹脂組成物100重量部に、銀イオンをAg₂O換算で、0.3重量%含有する平均粒径5μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.3重量部配合し、中間層に上記「アサフレックス805」32重量%、ブタジエン単位含有量が60重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体〔旭化成工業社製、「タフプレン126」〕3重量%およびブチルアクリレート単位含有量が15重量%のスチレン-ブチルアクリレート共重合体〔旭化成工業社製、「SC004」〕65重量%の樹脂組成物を用い、外層/中間層/外層の厚さの比率が10.0/8.0/10の三層構造ポリスチレン系フィルムを共押出法で製膜した。次いで、このポリスチレン系フィルムを85°Cにて横方向に5倍、縦方向に1.1倍延伸処理し、厚さ50μmの三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを作製した。この熱収縮フィルムの全ブタジエン単位含有量は10.3重量%、熱収縮フィルムの物性については、透明性（ベース値）は5.1%、横方向の引き裂き強度は4.4kgf/cm、抗菌性試験は抗菌性有りの評価で、各項目の評価は○以上であった。

【0023】実施例2

両外層にブタジエン単位含有量が20重量%のスチレン

-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体〔旭化成工業社製、「アサフレックス805」〕100重量部に、銀イオンをAg₂O換算で、0.3重量%含有する平均粒径5μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.3重量部配合し、中間層に上記「アサフレックス805」26重量%、ブタジエン単位含有量が33重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体水素添加物〔旭化成工業社製、「タフテックL509」〕4重量%およびブチルアクリレート単位含有量が15重量%のスチレン-ブチルアクリレート共重合体〔旭化成工業社製、「SC004」〕70重量%の樹脂組成物を用い、外層/中間層/外層の厚さの比率が10.0/8.0/10の三層構造ポリスチレン系フィルムを共押出法で製膜した。次いで、このポリスチレン系フィルムを85°Cにて横方向に5倍、縦方向に1.1倍延伸処理し、厚さ50μmの三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを作製した。この熱収縮フィルムの全ブタジエン単位含有量は9.2重量%、熱収縮フィルムの物性については、透明性（ベース値）は5.1%、横方向の引き裂き強度は4.4kgf/cm、抗菌性試験は抗菌性有りの評価で、各項目の評価は○以上であった。

【0024】実施例3

両外層にブタジエン単位含有量が20重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体〔旭化成工業社製、「アサフレックス805」〕100重量部に、銀イオンをAg₂O換算で、0.3重量%含有する平均粒径5μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.3重量部配合し、中間層に上記「アサフレックス805」26重量%、ブタジエン単位含有量が33重量%のスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体選択水素添加物〔旭化成工業社製、「タフテックPJT82」〕4重量%およびブチルアクリレート単位含有量が15重量%のスチレン-ブチルアクリレート共重合体〔旭化成工業社製、「SC004」〕70重量%の樹脂組成物を用い、外層/中間層/外層の厚さの比率が10.0/8.0/10の三層構造ポリスチレン系フィルムを共押出法で製膜した。次いで、このポリスチレン系フィルムを85°Cにて横方向に5倍、縦方向に1.1倍延伸処理し、厚さ50μmの三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを作製した。この熱収縮フィルムの全ブタジエン単位含有量は9.2重量%、熱収縮フィルムの物性については、透明性（ベース値）は5.1%、横方向の引き裂き強度は4.4kgf/cm、抗菌性試験は抗菌性有りの評価で、各項目の評価は○以上であった。

【0025】比較例1

実施例1の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムにおいて、両外層に銀イオンをAg₂O換算で、0.3重量%含有する平均粒径10μmの溶解性ガラス粉末からなる抗歯剤を0.3重量部配合した以外は、実施例1と同様にして厚さ50μmの三層ポリスチレン系熱収縮フィル

ムを作製した。この熱収縮フィルムの全ブタジエン単位含有量は10.3重量%、熱収縮フィルムの物性については、透明性(ヘーズ値)は11.5%、横方向の引き裂き強度は2.8kg/cm、抗菌性試験は抗菌性有りの評価であり、抗菌性以外の2つの項目の評価は×であった。

【0026】比較例2

実施例1の三層ポリスチレン系熱収縮フィルムにおいて、両外層に硝酸銀水溶液にてイオン交換した平均粒径

2μmのゼオライト粉末からなる抗菌剤を0.3重量部配合した以外は、実施例1と同様にして厚さ50μmの三層ポリスチレン系熱収縮フィルムを作製した。この熱収縮フィルムの全ブタジエン単位含有量は10.2重量%、熱収縮フィルムの物性については、透明性(ヘーズ値)は12.5%、横方向の引き裂き強度は5.5kg/cm、抗菌性試験は抗菌性有りの評価であり、透明性の項目の評価は×であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 L 25/14		C 08 L 25/14	
53/00		53/00	
F ターム(参考)			
4F100 AB24A AB24C AB24H AG00A			
AG00C AK12A AK12B AK12C			
AK12J AK25B AK25J AK28B			
AK28J AK29A AK29B AK29C			
AK29J AL02A AL02B AL02C			
AL05A AL05B AL05C BA03			
BA08 CA30A CA30C DE01A			
DE01C DE01H EH20 EJ37A			
EJ37B EJ37C EJ38 JA03			
JB08A JB08C JC00 JK03			
JN01			
4J002 BC032 BG052 BN142 BP011			
DA076 DE056 DE096 DK006			
DL006 FD206 GG00 GG02			